

**PROCESS FOR RECOVERING MOLYBDENUM FROM WASTE CATALYST OF
DESULFURNIZATION**

Publication number: JP52052895
Publication date: 1977-04-28
Inventor: SHINOHARA YUKIO; MIHASHI MASAKAZU
Applicant: MITSUI MINING & SMELTING CO
Classification:
- **International:** C01G39/00; C01G39/00; (IPC1-7): C01G39/00
- **European:**
Application number: JP19750128912 19751028
Priority number(s): JP19750128912 19751028

Report a data error here

Abstract of JP52052895

PURPOSE: To recover Mo composition from waste catalyst of fuel oil desulfurization by extraction method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



BEST AVAILABLE COPY

① 日本国特許庁

公開特許公報

(特許庁長官 殿)

特許願

昭和50年10月28日

1. 発明の名称

脱硫酸触媒からのモリブデンの
回収方法

2. 発明者

住所 東京都練馬区上石神井1-103-12

氏名 篠原 幸雄 (ほか1名)

3. 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2-1-1

名称 三井金属鉱業株式会社

(代表者) 尾本 信平

50.10.28

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大塚ビルディング331

電話 (211) 3651 (代表)

氏名 (6569) 井上 浅村 皓 (ほか3名)

50 128912

①特開昭 52 - 52895

④公開日 昭52.(1977) 4.28

②特願昭 50-128912

②出願日 昭50.(1975) 10.28

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

212141

72294A

⑤2日本分類

15 F2
139K9

⑤1 Int.Cl²

C01G 39/00

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称

脱硫酸触媒からのモリブデンの回収方法

2. 特許請求の範囲

脱硫酸触媒をアルカリ液で抽出し、抽出されたバナジウム及びモリブデン成分を含む抽出液に消石灰を加えてバナジウム成分を沈殿させて分離したモリブデン酸ナトリウムを含む溶液に塩化アンモニウムを加え、アルミニウム分を沈殿除去し、分離したモリブデン酸ナトリウム溶液を濃縮し、酸を加えてpHを調整し、更に濃縮し、酸化モリブデンを析出沈殿させ、これを濾過し、得られた酸化モリブデンを乾燥することを特徴とする酸化モリブデンを脱硫酸触媒から回収する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は重油の脱硫酸触媒からモリブデン成分を抽出回収する方法に関する。

最近、石油の需要は著しく増加し、そのために大気汚染も激しくなり、重油の低硫黄化が要求され、それに伴って脱硫酸法に重質石油の低硫黄化が

有効な方法として採用されるようになり、従つて脱硫酸触媒の量が増加している。この脱硫酸触媒はモリブデン、バナジウム、コバルト、ニッケルなどの有効成分を含有しているので、これらの有効成分を有利に回収することは、脱硫酸コストの低減と資源の利用効率を向上させる上で重要である。

従来、脱硫酸触媒からモリブデンを回収する方法は脱硫酸触媒を焙焼し、モリブデン、バナジウムなどを可溶性にし、これを抽出した後、通常の回収法、いわゆる湿式法などによつて分離回収が行われている。

この通常の回収法は脱硫酸触媒を酸化焙焼して水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ又は酸で抽出する方法、あるいは水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩酸などを添加してソーダ焙焼し、しかる後水で抽出する方法があり、これらの抽出方法によつて得られた抽出液にアンモニウム塩の添加、酸添加による加水分解、及びpH調整などの分離法を組み合わせてモリブデンをモリブデン酸又はモリブデン酸アンモニウムの沈殿として回収す

る方法である。この通常の回収法の欠点はモリブデンが pH 及び濃度によつて原子価が変化するので、モリブデンを一定の形に保持させることは極めて複雑で高度の技術を要する。しかも、抽出液中にアルミナ、シリカなどが多量に溶出している場合回収率、純度などが極めて悪い。以上の欠点から従来法は工業的に満足し得る方法とは言えなかつた。

本発明は上記従来法の諸欠点を排除した脱硫酸触媒からのモリブデンの回収方法である。

本発明者らは、脱硫酸触媒を水酸化アルカリ水溶液をもつて、温度 120°C 以上で抽出し、含まれているモリブデン及びバナジウム成分並びにアルミナの主要部分を溶出させ、コバルト及びニッケルを含む残渣から分離し、抽出液中のバナジウム及びアルミナ成分を生石灰、消石灰、脱酸カルシウム及び塩化カルシウムの1種又はそれ以上と反応させ、バナジウム成分を含む沈殿相と、モリブデン成分を含む液相とを分離し、要すれば抽出残渣を硫酸と反応させてコバルト及びニッケル成

分を可溶化することを特徴とする脱硫酸触媒から有価金属を抽出回収する方法を特明した。(特開昭50-10881号)。

本発明は、上記のようにしてバナジウム成分を含む沈殿相と分離されたモリブデン成分を含む液相に塩化アンモニウムを添加し、アルミニウム分を水酸化アルミニウムとして沈殿させ、分離されたモリブデン液アンモニウム溶液を得、これを濃縮し、アンモニアを回収し、濃縮液に塩酸を加えて、 pH を調整し、更に濃縮して酸化モリブデンを沈殿させ、濾過し、濾液は必要に応じて上記 pH 調整用の塩酸に添加して回収系にもどし、酸化モリブデンを乾燥し、製品酸化モリブデンを得る方法である。

脱硫酸触媒を焙焼し、アルカリ抽出し、モリブデン成分をバナジウム成分と分離する前工程及びその分離されたモリブデン成分を本発明に従つて処理する工程のフローシートを第1図に示す。

本発明方法の工程並びにその前工程を以下に説明する。

前工程：脱硫酸触媒を焙焼し、それを粉砕、水酸化ナトリウム溶液で熱抽出し、アルカリ抽出液と、ニッケル及びコバルト成分を含有する残渣とを分離し、該残渣分は水を加えてレパルプし、洗浄液を上記アルカリ抽出液に添加、混合し、消石灰を加え、バナジウム成分を沈殿させ、モリブデン成分溶液と分離する。

本発明工程：上記前工程で得たモリブデン成分溶液(粗 Na_2MoO_4)に塩化アンモニウムを加え、アルミニウム分を $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿させ、濾過、精製モリブデン酸ナトリウム液を濃縮すると同時にアンモニアを回収し、塩酸(必要に応じて、前回の酸化モリブデンを濾別したときの濾液を加えて)を加えて pH を $0.2 \sim 3.0$ に調整し、濃縮し、析出する酸化モリブデンを濾取(濾液は、必要に応じて、次回の pH 調整用塩酸に加えて本回収系にもどす)、同沈殿を約 500°C で乾燥して、製品酸化モリブデンを得る。

上記のようにして前工程において分離されたモリブデン成分溶液の組成は始液によつて差がある

が、一例として次の通りである。

MoO_3 16.2 g/g V_2O_5 0.25 g/g
 Al_2O_3 7.08 g/g

本発明は、このようなモリブデンを含む溶液を原料とする処理方法である。すなわち粗 Na_2MoO_4 液に塩化アンモニウムを加え、 Na_2MoO_4 を $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ に転化させ、粗 Na_2MoO_4 液中に存在する NaAlO_2 を加水分解させて $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈殿させ、沈殿を濾別し、精 Na_2MoO_4 液を得、これを始液の $1/2$ に蒸発濃縮すると同時にアンモニアを回収し、その濃縮液に塩酸を加えて pH を 0.2 に調整後、再び始液の $1/4$ 量まで蒸発濃縮を行い、析出した MoO_3 沈殿を電気炉で 500°C にて2時間乾燥して製品 MoO_3 を得るものである。なお得られる酸化モリブデンの純度は95%以上で回収率は93%以上であり且つ沈殿の濾過は容易である。

実施例及び参考例

(1) 粗 Na_2MoO_4 液の精製の実施例及び参考例

脱硫酸触媒を焙焼し、アルカリ抽出し、抽出

液に消石灰を加えてバナジウム成分を沈殿として除いた粗 Na_2MoO_4 液を出発物質とし、これに塩化アンモニウムを量を変えて(40~100g/g)添加し、表-1に示すpHにそれぞれ調整し、80~85℃にて1時間かきまぜ、沈殿を分別し、粗 Na_2MoO_4 を得た。

表 - 1

| 実施例番号 | 参考例番号 | 塩化アンモニウム添加量 | | 生成物の組成 | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------------|-------|--------|---------------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------------|---------------|------|
| | | | | 生成物 | | MoO ₃ | | Al ₂ O ₃ | | pH |
| | | g/g | 対Na当量 | 品名 | 数量 | 品位 | 分布 | 品位 | 分布 | |
| 原料 Na ₂ MoO ₄ 液 | | | | | 0.5 ^g | 20.6 ^{g/g} | 100% | 5.27 ^{g/g} | 100% | 12.5 |
| | 1 | 40 | 0.60 | 液のまま | 沈殿を生ぜず | | | | | 12.0 |
| 1 | | 50 | 0.75 | 母液沈殿 | 0.63 ^g 2.9 ^g | 16.4 ^{g/g} 0.20% | 99.9% 0.1 | 1.65 ^{g/g} 54.5% | 39.5% 60.0 | 10.0 |
| 2 | | 60 | 0.90 | 母液沈殿 | 0.73 ^g 4.2 ^g | 13.8 ^{g/g} 1.19% | 98.0% 0.5 | 0.03 ^{g/g} 61.0% | 0.8% 97.0 | 9.5 |
| 3 | | 80 | 1.20 | 母液沈殿 | 0.85 ^g 4.3 ^g | 11.8 ^{g/g} 1.56% | 97.5% 0.7 | 0.02 ^{g/g} 60.5% | 0.8% 98.0 | 8.9 |
| | 2 | 100 | 1.50 | 母液沈殿 | 1.07 ^g 4.8 ^g | 9.05 ^{g/g} 9.37% | 94.0% 4.4 | 0人 ^{g/g} 0.64% | - 100 | 8.2 |

上表からわかるように、粗 Na_2MoO_4 液に塩化アンモニウムを $60 \sim 80 \text{ g/g}$ 加えればモリブデン分の母液への移行率 97% 以上で液中のアルミニウム分を 0.03 g/g まで除去できる。

上表の液中のアルミニウム濃度と pH 並びに NH_4Cl 添加量との関係のグラフを第2図に示す。すなわち、アルミニウムは $\text{pH} 10$ 付近で加水分解を起し、 $\text{pH} 9.5$ で 0.03 g/g まで Al_2O_3 を除去できることがわかる。

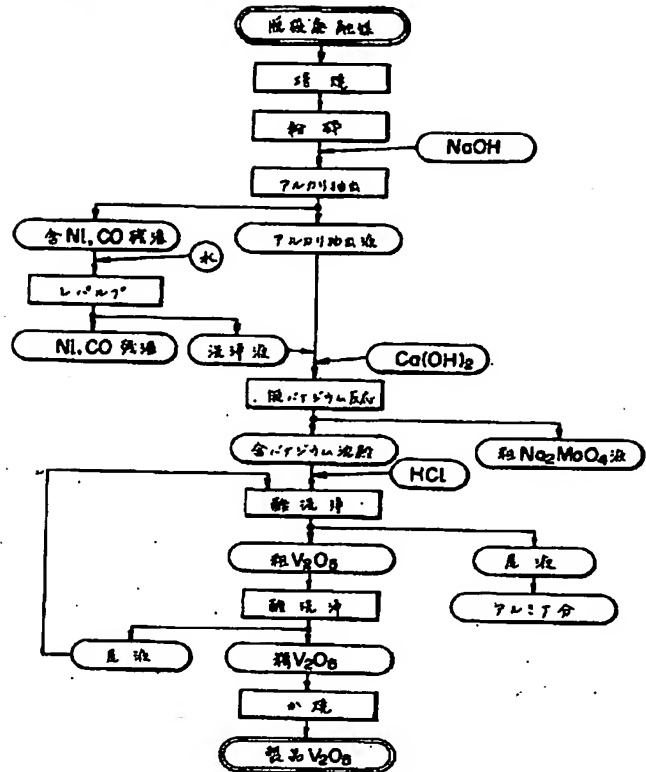
(2) 精 Na_2MoO_4 液から製品 MoO_3 の製造の実施例及び参考例

上記のようにして精製して得られた精 Na_2MoO_4 を、始液の $\frac{1}{2}$ 量に $95 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱蒸発濃縮し、その母液に 36% 塩酸（試薬/級）を加えて、 pH を表-3に示すように $0.2 \sim 5.8$ に調整後、再び $95 \sim 100^\circ\text{C}$ にて蒸発濃縮して、液量を始液の $\frac{1}{4}$ 量とし、析出させた MoO_3 沈殿を電気炉で、 500°C にて2時間乾燥して製品 MoO_3 を得た。

表 - 3

| 実施例番号 | 参考例番号 | 条 件 | | 生 成 物 | | 生 成 物 の 組 成 | | | | |
|--------------------------------------|-------|----------|----------------|---------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | | 中和 pH | 塩 酸 添加量 | | | MoO ₃ | | Mo 以外 の 成 分 | | |
| | | | | MoO ₃ (焙焼物) | 数量 | 品位 | 採取率 | Na | V ₂ O ₄ | Al ₂ O ₃ |
| 精 Na ₂ MoO ₄ 液 | | | | | 2.0 ^g | 14.3 ^{g/g} | 100 [%] | 21.0 ^{g/g} | 0.05 ^{g/g} | 0.01 ^{g/g} |
| | 1 | 5.8 | 0 ^g | MoO ₃ (焙) | 20.2 ^g | 81.3 [%] | 57.4 [%] | 13.3 [%] | 0.01 [%] | 0.01 [%] |
| 1 | | 3.0 | 8.4 | " | 33.1 ^g | 83.7 [%] | 96.8 [%] | 7.21 [%] | 0.01 [%] | 0.01 [%] |
| 2 | | 2.0 | 16.8 | " | 29.4 ^g | 90.5 [%] | 93.0 [%] | 5.49 [%] | 0.01 [%] | 0.01 [%] |
| 3 | | 1.0 | 18.1 | " | 28.3 ^g | 94.2 [%] | 93.4 [%] | 3.86 [%] | 0.02 [%] | 0.001 [%] |
| 4 | | 0.2 | 25.3 | " | 28.2 ^g | 95.3 [%] | 93.0 [%] | 3.15 [%] | 0.03 [%] | 0.001 [%] |

第 1 図



一上表に示された結果から、精 Na_2MoO_4 液を $\frac{1}{2}$ 量に濃縮後、塩酸で pH を 0.2 ~ 1.0 に調整して溶解すれば品位 94 名以上の製品 MoO_3 が得られ、Na 分は 3 ~ 4 名含有されているが、その他の不純分は極めて少量しか含有されていないことがわかる。

pH が 1.0 以上になると MoO_3 沈殿の Na の含有量が増加する。

なお採取率最高時の pH は 3.0 で、96.8 名であるが、その MoO_3 沈殿には Na が 7.2 名も含有されている。pH 3.0 以上では Na の含有量が更に増加し、採取率も低下するので好しくない。

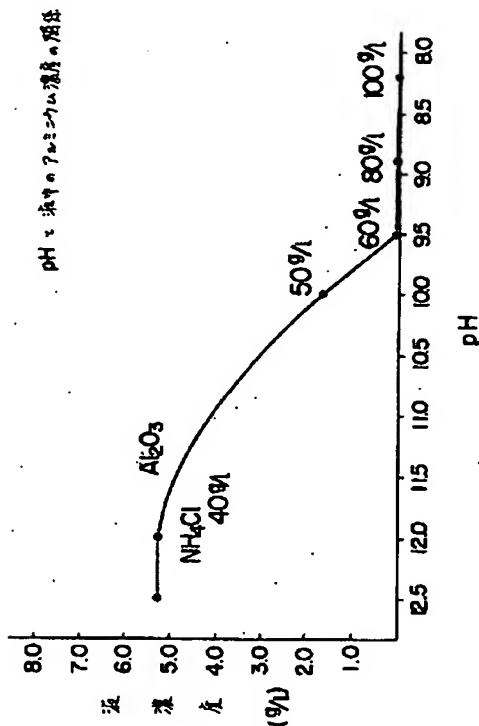
4 図面の簡単な説明

第 1 図は前工程を含む本発明方法の工程を説明するためのフローシートである。

第 2 図はアルミニウム濃度と pH 並びに NH_4Cl 添加量との関係を示すグラフである。

代理人 浅 村 皓
外 3 名

第 2 図



5. 添付書類の目録

| | | | |
|-----------|-----|------------|-----|
| (1) 願 書 本 | 1 冊 | (4) 発明者氏名簿 | 1 冊 |
| (2) 明 細 書 | 1 冊 | (5) 図 面 | 1 冊 |
| (3) 特 許 状 | 1 冊 | (6) 特 許 料 | 1 冊 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 東京都日野市多摩平 5-10-1
氏 名 三 橋 正 和

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 東京都千代田区大塚二丁目 2 番 1 号
新大塚ビルディング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁理士 浅 村 皓
居 所 同
氏 名 (6926) 弁理士 寺 崎 孝 一
居 所 同
氏 名 (6772) 弁理士 西 立 人

手続補正書 (自発)

(1) 紙 / 図を添付の紙 / 図と差し換える。

昭和 5 / 年 / 0 月 29 日

特許補正の目録

第 / 図

/ 通

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 / 289 / 2 号

2. 発明の名称

脱硫酸処理からのモリブデンの回収方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
(氏 名)

三井金属鉱業株式会社

4. 代理人

住 所

〒100 東京(都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング 331
電話 (211) 3651 (代表)

氏 名

(6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

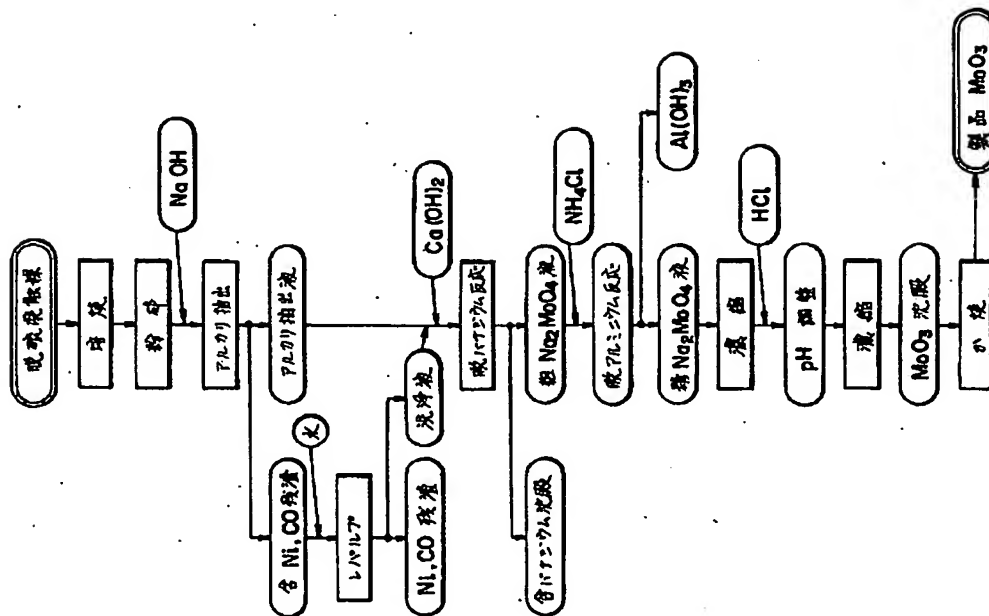
7. 補正の対象

図 面



8. 補正の内容 別紙のとおり

図 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.